

L1 ANSWER 2 OF 2 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1986:580525 CAPLUS

DN 105:180525

TI Regeneration of multilayer fluoropolymer ion-exchange membranes

IN Miyake, Haruhisa; Sugaya, Yoshio; Yamada, Ryoji

PA Asahi Glass Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 61097336	A2	19860515	JP 1984-217348	19841018 <--
	JP 03014860	B4	19910227		

AB Membranes with .gtoreq.2 fluoropolymer layers contg. CO₂H and/or SO₃H groups, used as diaphragms in brine electrolysis, are regenerated by changing the ion-exchanging groups to acid or alkali metal salts, soaking in H₂O-sol. org. solvents to elute fluoropolymers, collecting the polymers, and solidifyion into the desired shape. Thus, 200-.mu. and 300-.mu. films of C₂F₄-CF₂:CFO(CF₂)₃CO₂Me copolymer (ion-exchange capacities 1.25 mequiv/g and 1.8 mequiv/g) were hot pressed and hydrolyzed in aq. NaOH for 16 h to give a cation-exchanging membrane which was used in brine electrolysis for 30 days. The used membrane was treated in aq. HCl to change it to an acid type, soaked in Me₂CO to sep. the 2 films, and the 300-.mu. film was stirred in Me₂CO for 3 h to dissolve it. The 200-.mu. film was changed to a Li salt in aq. LiOH, and boiled in MeOH to dissolve it. Each of the solns. was mixed with CCl₄ to ppt. the polymers which were esterified by MeOH, formed into films, and hydrolyzed. An ion-exchanging membrane prepd. from the regenerated films had a current efficiency of 94.5% and cell voltage 3.06 V, vs. 94.6% and 3.06 V for the initial membrane.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-14860

⑬ Int. Cl.⁵C 08 J 5/22
B 01 J 49/00
C 25 B 13/08

識別記号

1 0 1

Z

3 0 2

庁内整理番号

7258-4F

8017-4G

6686-4K

⑭ 公告 平成3年(1991)2月27日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 複層型含フッ素イオン交換膜の再生方法

⑯ 特 願 昭59-217348

⑰ 公 開 昭61-97336

⑱ 出 願 昭59(1984)10月18日

⑲ 昭61(1986)5月15日

⑳ 発 明 者 三 宅 晴 久 神奈川県横浜市緑区東本郷町885-177
 ㉑ 発 明 者 菅 家 良 雄 神奈川県横浜市南区榎町2-78-1
 ㉒ 発 明 者 山 田 亮 治 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
 ㉓ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ㉔ 代 理 人 弁理士 元橋 賢治 外1名
 ㉕ 審 査 官 今 村 玲 英 子

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 カルボン酸基及び／又はスルホン酸基をもつ二種以上の含フッ素ポリマー層からなる複層型含フッ素イオン交換膜を、各含フッ素ポリマー層のイオン交換基を酸型又はアルカリ金属塩型に転化した後、水溶性有機溶媒中に浸漬して各含フッ素ポリマーを溶出させ、該溶出液から含フッ素ポリマーを回収し、所望の形状に再固化することを特徴とする複層型含フッ素イオン交換膜の再生方法。

2 複層型含フッ素イオン交換膜を、水溶性有機溶媒中に浸漬して、各含フッ素ポリマー層に予め剝離せしめる特許請求の範囲1の方法。

3 含フッ素ポリマーのイオン交換容量が、カルボン酸基の場合、0.8meq/g乾燥樹脂以上、スルホン酸基の場合、0.6meq/g乾燥樹脂以上である特許請求の範囲1又は2の方法。

4 水溶性有機溶媒が、沸点150℃以下の、水中に少なくとも5重量%以上可溶である有機溶媒である特許請求の範囲1、2又は3いずれかに記載の方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塩素及び苛性アルカリの製造の為に電解等に使用された複層型含フッ素イオン交換膜の再生方法に関する。

含フッ素イオン交換膜は、塩化アルカリを電解して塩素及び苛性アルカリを製造する場合の電解槽の隔膜として、その優れた性能の為に、現在使用され、また将来増々使用されようになっている。このような含フッ素イオン交換膜としては、その性能上カルボン酸基又はスルホン酸基をもつ二種以上の含フッ素ポリマーのフィルムを積層してなる複層型のイオン交換膜が近年用いられる傾向にある。

一方、上記の含フッ素イオン交換膜は、機械的損傷或いは使用中に膜内に不純物の蓄積の為に性能が低下するなどの理由から有限の寿命を有する。現在、これらの寿命の為に使用に適しなくなつた含フッ素イオン交換膜は、その高価な原材料にもかかわらず廃棄されているのが通常である。

本発明は、使用に適しなくなつた含フッ素イオン交換膜、特に近年多く使用されている複層型含フッ素イオン交換膜の再生方法を提供するものである。

〔従来の技術〕

使用済みの含フッ素イオン交換膜からなる含フッ素ポリマーを回収する方法は、従来、特公表56-501394号として知られている。この方法は、スルホン酸基又はカルボン酸基をもつ単一の含フッ素ポリマーからなる含フッ素イオン交換膜を再生する場合に、まず、上記含フッ素ポリマーのイオン

交換膜を、フルオライド型又はエステル型の状態に転化せしめた後に、含フッ素ポリマーを特定のパーフルオロ化合物の低分子量ポリマーやポリフルオロケロシン等の沸点が200~350℃のフッ素系溶媒に溶解することを特徴とする。

溶解した含フッ素ポリマーは、不純物を分離した後、所望の形状に再固化されて再利用される。

〔発明の解決しようとする問題点〕

上記従来法においては、膜を形成する含フッ素ポリマーを溶媒に溶出させるに当つては、まずフッ素ポリマーのイオン交換基を通常転化工程が面倒な酸フルオライド型又はエステル型に転化しなければならない。更に、使用する溶媒は、上記した特定のパーフルオロ化合物の低分子量ポリマーやパーフルオロケロシン等の高価なフッ素系の溶剤であるばかりでなく、溶解するに当つては、通常200℃以上の高温でのプロセスを必要とするものである。

かくして、従来法は、方法としてプロセス的及びコスト的に実用上問題を有するが、そればかりでなく、従来法は、対象が単一の含フッ素ポリマーからなるイオン交換膜であり、本発明で目的とする複層型イオン交換膜には、そのまま十分には適用できない。即ち、従来法では複層膜を構成する数種の含フッ素ポリマーは、それぞれ単独のポリマーとして回収することは困難で、これら含フッ素ポリマーは、混合溶液として回収できなく、これを再利用する場合にはその用途等が制限され有利でない。

〔問題を解決する為の手段〕

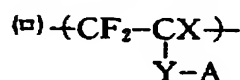
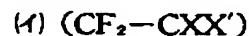
本発明は、複層型イオン交換膜に適し、しかも上記した従来法の問題点を有しない再生法を提供するものであり、本発明の特徴は、カルボン酸基及び／又はスルホン酸基をもつ二種以上の含フッ素ポリマーからなる複層型含フッ素イオン交換膜を、各フッ素ポリマーのイオン交換基を酸型又はアルカリ金属塩型に転化した後、好ましくは水溶性有機溶媒に浸漬して、各層を形成する含フッ素ポリマーに剥離せしめた後、水溶性有機溶媒により溶出させ、該溶出液から含フッ素ポリマーを回収し、所望の形状に再固化することにある。

かかる本発明によれば、使用する水溶性有機溶媒が安価なものであり、また含フッ素ポリマーのイオン交換基の転化も容易に実施でき、且つ、含

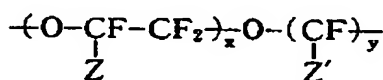
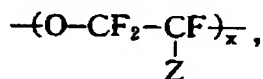
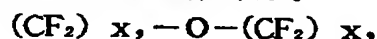
フッ素ポリマーの溶解も通常80℃以下の比較的低温で実施できるので、実用上有利である。更に、本発明によれば、含フッ素ポリマーの転化するイオン交換基の種類及び水溶性有機溶媒の種類により、複層膜を形成する含フッ素ポリマーの有機溶媒に対する溶解度を変えることにより、更に好ましくは予め、水溶性有機溶媒に浸漬することにより、複層膜を形成する各含フッ素ポリマーを剥離することにより含フッ素ポリマーをそれぞれ独立して回収することができるので、極めて有利である。

以下に本発明を更に詳しく説明すると、本発明で対象とされる複層型含フッ素イオン交換膜は、カルボン酸基及び／又はスルホン酸基をもつ二種以上の含フッ素ポリマー層から形成される。

かかる含フッ素ポリマーは、少なくとも二種のモノマーのポリマーからなり、好ましくは、使用下に以下のイ及びロの重合単位をもつコポリマーである。



ここで、X、X'は-F、-Cl、-H又は-CF₃であり、Aは-SO₃M、又は-COOM(Mはナトリウム又はカリウム)、Yは次のものから選ばれるが、そこでZ、Z'は-Fまたは炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、x、y、zはともに1~10の整数を表す。



なお、上記含フッ素ポリマーを形成するイ／ロの組成比(モル比)は、これから形成されるイオン交換膜の交換容量に関し、該交換容量がカルボン酸基の場合、0.8~2.0meq/g乾燥樹脂、スルホン酸基の場合0.6~1.8meq/g乾燥樹脂になるように選ぶのが好ましい。

上記含フッ素ポリマーは、好ましくはパーフルオロポリマーが適切であり、その好ましい例は、

5

6

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)$ OCF_2 CF_2 、 SO_2 F とのコポリマー、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFO}$ $(\text{CF}_3)_{1-3}$ SO_2 F とのコポリマー、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_3)_{1-3}$ COOCH_3 とのコポリマー、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)$ OCF_2 CF_2 、 COOCH_3 とのコポリマーが例示される。

複層型フッ素イオン交換膜は上記含フッ素ポリマーであつて、通常イオン交換膜の種類及び／又は交換容量の大きさを変えた二種以上の組合せを使用することによつて得られる。即ち、同じ種類のイオン交換基で容量を変えた二種以上のポリマー、カルボン酸基をもつポリマーとスルホン酸基をもつポリマーとの二種以上の組合せを使用し、それぞれのポリマーのフィルムを好ましくは加熱、圧着して積層することによつて得られるし、また一種のポリマーフィルムの片面側のイオン交換基、例えばスルホン酸基をカルボン酸基に転化することに製造される。

二種以上の含フッ素ポリマー層を有する複層膜の好ましい例としては、第1のカルボン酸ポリマー層／第2のカルボン酸ポリマー層からなる膜、第1のスルホン酸ポリマー層／第2のスルホン酸ポリマー層からなる膜、スルホン酸ポリマー層／カルボン酸ポリマー層からなる膜、スルホン酸ポリマー層／第1のカルボン酸ポリマー層／第2のカルボン酸ポリマー層からなる膜、第1のスルホン酸ポリマー層／第2のスルホン酸ポリマー層／カルボン酸ポリマー層からなる膜が挙げられる。それぞれのポリマー層の厚みは、通常5～500 μm の間で適宜採用されるが、電気抵抗の小さいスルホン酸ポリマー層、或いはイオン交換容量の大きいポリマー層の厚みは、他の層に比べて好ましくは大きくする。

これらの複層型イオン交換膜は、必要により好ましくはテトラフルオロエチレンなどの含フッ素ポリマーからなる布、網などの織物、不織布、フィブリル又は金属製のメッシュ、多孔体などで補強することができる。更に、イオン交換膜は必要に応じてその一方、又は両方の表面に、ガス及び液透過性の電極活性を有する粒子を含む多孔質層（米国特許4224124）又はガス及び液透過性の電極活性を有しない粒子を含む多孔質層（米国特許2064586）を設けたり、或は膜面を粗面化するなどの手段が可能である。かかる複層型イオン交換

膜は各ポリマー層のイオン交換基を酸型又はアルカリ金属塩型に転化される。

酸型への転化は、膜を無機酸又は有機酸の水溶液により好ましくは極性の有機化合物の存在下に浸漬することにより行なわれる。ここで無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などが好ましく、有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、パーフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸などが好ましい。これらの酸は、好ましくは0.5～90重量%の水溶液として使用される。また必要に応じて使用される上記極性有機化合物としては、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、ジメチルスルホキシド、酢酸、フェノールなどが使用される。極性有機化合物は、酸水溶液中に好ましくは5～90重量%添加される。膜の酸水溶液中の浸漬は、好ましくは温度10～120℃にて、30分～20時間行なわれる。

イオン交換基のアルカリ金属塩型への転化に、既知の方法で実施されるが、例えばリチウム塩への転化は、好ましくは上記酸型に転化したイオン交換基を、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどの可溶性のリチウム塩化合物の水溶液に接触処理することにより行なわれる。リチウム塩化合物水溶液は、5～90重量%の濃度で使用され、膜を該水溶液中に好ましくは温度10～120℃にて30分～20時間浸漬するなどの手段により行なわれる。

イオン交換膜のイオン交換基が酸型又はアルカリ金属塩型に転化した後、本発明では水溶性有機溶媒に浸漬せしめられる。上記イオン交換基に転化しない膜の含フッ素ポリマーは、ほとんど溶解することがない。

本発明で使用される有機溶媒としては、極性の高い、即ち、大きい双極子モーメントを有し、プロトンと結合する能力を有する溶媒が挙げられる。この溶媒は、水中に少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも50重量%可溶であるが、ほとんどの場合は、あらゆる割合で水と相溶性である。そしてかかる有機溶媒としては、アルコール、多価アルコール、セロソルブの如き分子内に水酸基を含有する溶媒が、特に優れた溶解性を示すので好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-若しくはイソプロパノール、n-、イソ-若しくはt-ブタノールなどの好ましくは炭素数4以下の炭化水素アルコール、

エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、セロソルブなどの好ましい例として挙げられる。その他本発明では、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの有機アミド、ジメチルスルホオキシド、アセトン又はヘキサフルオロアセトンなども使用できる。好ましくは、沸点150℃以下のものが、溶液からポリマーを回収する場合に好適である。また、有機溶媒は必要により二種以上を混合して使用してもよく、また必要により水との混合媒体と使用してもよい。

膜を有機溶媒に溶解するにあたって、膜の所定量を溶媒中に浸漬し、必要に応じて攪拌するなどの既知の溶解を促進することにより行なわれる。使用する含フッ素重合体の形状は、フィルム、シート状などの形態でもよいが、溶解を促進させるためには好ましくは20メツシュ以上の粒状物であることもできる。溶解に際しての温度は、高温であるほど溶解促進上好ましく、通常は25~150℃にて行われるが、溶解を促進させるため1~10気圧の加圧下で実施することもできる。

かくすることにより、複層型イオン交換膜を構成する含フッ素ポリマー層は有機溶媒に溶解し、溶出される。ここで特徴的なことは本発明では、上記したように複層膜を構成する含フッ素ポリマー層、イオン交換基の種類及び／又は交換容量が異なる為、同じ水溶性有機溶媒を使用しても、各含フッ素ポリマー層は、それぞれ異なった溶解度を有する為、ほとんど選択的に有機溶媒中に溶出、回収することができる。即ち、スルホン酸基をもつポリマーとカルボン酸基をもつポリマーとは異なる溶解度を有し、また同じイオン交換基でも、大きい交換容量をもつたポリマーは、より大きい溶解度を有する。

膜を構成する各含フッ素ポリマー層を更に選択的に有機溶媒に溶出回収する為には、それぞれ溶解性の異なる複数の有機溶媒を使用し、各含フッ素ポリマーを段階的に異なった有機溶媒に溶出させることができる。また、膜を有機溶媒に浸漬させる際の条件、例えば温度、圧力等の条件を変えて達成することができ、これは同じ有機溶媒を使用したときはもちろん、異なる溶媒を使用したときにも適用できる。更に膜を形成する含フッ素ポリマーの一部のみのイオン交換基の形態を、本発明の酸型又はリチウム塩型に転化して、これを有

機溶媒に溶解した後、別の含フッ素ポリマーのイオン交換基を順次転化して溶解することができる。これは膜の片面のみのフッ素ポリマー層について行ない、次いで多面のポリマー層について行なうなど容易に実施できる。

各含フッ素ポリマー層を選択的に溶出、回収する別の方法として、複層膜を形成する各ポリマー層を予め剝離することができる。本発明では複層膜を好ましくはイオン交換基を上記転化した後に水溶性有機溶媒に浸漬することにより、各含フッ素ポリマー層は容易に剝離することが見出された。これは、各ポリマー層は、イオン交換基の種類、交換容量或いはポリマーの構造が異なることにより、それぞれの水溶性有機溶媒に対する潤滑度が異なることに基因するものと思われる。

ここで、使用される水溶性有機溶媒としては、同じ有機溶媒と同じのが使用でき、その濃度、浸漬条件も同じ範囲のものが使用できるが、浸漬時間は、各層の剝離が起きれば十分であり、通常1~100分である。

本発明で対象とされるイオン膜の表面に上記したように、電極活性をもつ粒子の多孔層又は電極活性のない粒子の多孔層が付着、結合されている場合には、通常これら粒子は有機溶媒に溶解することがないので、そのまま適用してもこれら粒子は、有機溶媒から分離することができる。しかし、場合により上記多孔層を膜面から適宜の方法で除去してから、本発明に適用することができる。

上記のようにして、膜を形成する各含フッ素ポリマーを溶解した有機溶媒の溶液が得られるが、かかる溶液からポリマーを回収するには、適宜の方法が採用できる。即ち、ポリマー溶液はそのままイオン交換基を有する含フッ素ポリマーの溶液として、種々の用途に再固化して使用できる。例えば、該溶液を注型するか、又は石棉（アスベスト）又はポリテトラフル多孔体に該溶液を含浸させることにより、電解用、透析用又は燃料電池用等の任意の形状のフィルムがつくられる。更には、既存の含フッ素ポリマーのフィルムのピンホール等の修復、適宜の物品に含フッ素ポリマーの被覆すること等に使用される。

含フッ素ポリマー溶液から、ポリマーを回収する別の方法としては、該溶液中に、ポリマーの貧

溶媒を添加し、ポリマーを沈析、分離することもできる。フッ素ポリマーのかかる貧溶媒としては、好ましくは四塩化炭素、トリクロロモノフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒などが使用され、その手段としてはポリマー溶液から沈析によりポリマーを回収する公知の方法が採用できる。このようにして、沈析、分離された含フッ素ポリマーは、新しいポリマーと同様、電解用、透析用、燃料電池用等の膜はもちろん、イオン交換基をもつ含フッ素ポリマーとしての全ての用途に使用できる。

以下に本発明を更に具体的に示す為に、実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々変更が可能である。

実施例 1

C_2F_4 と $CF_2=CFO(CF_2)_3COOCH_3$ を共重合して、イオン交換容量 1.8meq/g と 1.25meq/g の2種類のパーフルオロカルボン酸型ポリマーを合成し、 230°C でホットプレスして、それぞれ厚さ 200μ と 30μ のフィルムに成型した。次にこれらのフィルムを重ね合せ、 200°C でプレス積層した後、 90°C の25%NaOH水溶液に16時間浸漬して加水分解した。

かかる陽イオン交換膜を、 RuO_2/Ti エキスパンドメタル製陽極及び活性 Ni/Fe エキスパンドメタル製陰極を備えたクロロアルカリ電解槽に取り付け、陽極室には5NのNaCl水溶液を、陰極室には水を供給しつつ、電流密度 $30A/dm^2$ 、液温 90°C で、30日間電解を行なった。その結果、35%NaOHが電流効率94.6%、槽電圧3.06Vで得られた。

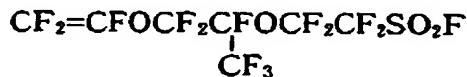
電解終了後、槽から取り外した膜を12%HCl水溶液中で攪拌、ろ過後水洗して、イオン交換基を酸型に変換した。次いでこれをアセトン中に浸漬したところ2枚の膜にそれぞれ剥離した。このうち厚い方、すなわちイオン交換容量が 1.8meq/g の膜だけを残して3時間攪拌したのち、膜は完全に溶解し、清澄で活性のある溶液が得られた。

次に薄い方、すなわちイオン交換容量 1.25meq/g の膜をLiOH水溶液に浸漬してLi塩型とし、ろ過、水洗後、沸騰メタノール中で1液攪拌したら膜は完全に溶解した。

次にそれぞれの溶液を CCl_4 に加えポリマーを沈殿させ回収した。回収したポリマーをメタノールを用いて再エステル化した後、 1.8meq/g と 1.25meq/g のポリマーを再び 230°C でプレスし、 200μ と 30μ のフィルムに成型し次いで 200°C で攪拌した後、同様に加水分解した。再生ポリマーを用いた該再生膜で再び電解を行なったところ、電流効率94.5%、槽電圧3.06Vで性能に於て再現していることが確認された。

10 実施例 2

C_2F_4 と



15 を共重合してイオン交換容量 1.1meq/g のパーフロロスルホン酸型ポリマー層を合成した。これをホットプレス成型して厚さ 200μ のフィルムとした後、厚さ 30μ でイオン交換容量が 1.25meq/g のパーフロロカルボン酸型ポリマー層と重ね合せ、 260°C でプレス積層し一体化した。このフィルムを加水分解してイオン交換基とし、実施例1と同様の条件で電解を行なった結果、35%のNaOHが、電流効率94.8%、槽電圧3.15Vで得られた。

25 次に、該電解使用膜のイオン交換基を酸型に転換してエタノール中に浸漬したところ、それぞれ2枚の膜に剥離した。スルホン酸型膜だけを残して 60°C に攪拌したら、膜は完全に溶解し、粘性のある溶液となった。残ったカルボン酸型膜は、実施例1の方法で溶解し、回収した。

実施例 3

イオン交換容量が 1.44meq/g であるパーフロロカルボン酸型ポリマー層を新たに合成し、次のような3種類のフィルムを調製した。

- 35 A; イオン交換容量が 1.25meq/g のカルボン酸型ポリマーで、厚さが 20μ のフィルム。
B; イオン交換容量が 1.44meq/g のカルボン酸型ポリマーで、厚さが 180μ のフィルム
C; イオン交換容量が 1.1meq/g のカルボン酸型ポリマーで、厚さが 30μ のフィルム

続いて、Aのフィルムの上にBのフィルムを載せ、その上にCのフィルムを載せてホットプレス積層し、一体化して1枚のフィルムとした。このフィルムを加水分解することによりイオン交換膜

11

とし、実施例-1と同様の条件で電解を行なった。その結果35%のNaOHが、電流効率96.1%、槽電圧3.19Vで得られた。

電解終了後、かかるイオン交換膜を60°Cのエタノール中に浸漬したところ、スルホン酸膜が剥離してきた。2層のカルボン酸膜を取り除いてスルホン酸膜だけを残し、これをエタノール中で1夜攪拌し続けたら、膜は完全に溶解して粘性のある溶液となっていた。

次に2層のカルボン酸膜を酸型に変換し、アセトン中に浸漬したら、2枚の膜に剥離した。このうち、イオン交換容量が1.44meq/gである厚い方の膜を残し、50°Cで1夜攪拌したら、膜は完全に溶解していた。最後に残ったイオン交換容量1.25meq/gのカルボン酸膜は、実施例-1と同様の方法で溶解させた。

実施例 4

A；厚さの20 μ のSiCの多孔体

B；イオン交換容量が1.25meq/gのカルボン酸型ポリマーで、厚さが20 μ のフィルム

C；イオン交換容量が1.44meq/gのカルボン酸型ポリマーで、厚さが180 μ のフィルム

12

D；イオン交換容量が1.1meq/gのスルホン酸型ポリマーで、厚さが30 μ のフィルム

E；厚さ20 μ のZrO₂の多孔体

以上の5層円A, B, C, D, Eの順序で重ね合わせてホットプレス積層し、一体化して5層構造を有する1枚のフィルムに成型した。これを加水分解してイオン交換膜とし、実施例-1と同様の条件で電解を行なった。その結果、35%のNaOHが、電流効率96.0%、槽電圧2.99Vで得られた。

電解終了後、膜表面の無機多孔質を樹脂製のブラシ等で除去してから、実施例-3の回収操作を施し、それぞれ3種類の溶液として、各ポリマー成分を回収した。これらの溶液のうち、イオン交換容量が1.25meq/gのカルボン酸型ポリマーのメタノール溶液と、イオン交換容量が1.1meq/gのスルホン酸型ポリマーのエタノール溶液には、それぞれ除去しきれなかつた無機質粒子が浮遊していた。これらの溶液も、8000rpmで1時間程度遠心分離操作を加えることにより、無機粒子はほぼ完全に除去され、清澄な溶液とすることができた。